

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-270621

(43)Date of publication of application : 20.09.2002

(51)Int.Cl.

H01L 21/363

C30B 29/54

H01S 5/32

(21)Application number : 2001-065540

(71)Applicant : JAPAN SCIENCE &amp; TECHNOLOGY CORP

(22)Date of filing : 08.03.2001

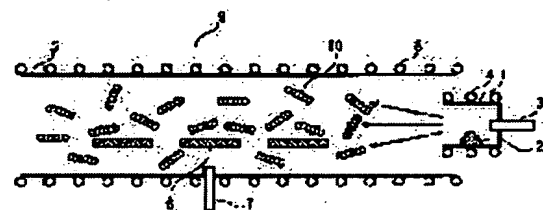
(72)Inventor : YANAGI HISAO

(54) ORIENTATION GROWTH METHOD FOR ORGANIC SEMICONDUCTOR CRYSTALS, AND ORGANIC LASER DEVICE UTILIZING THE SAME

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an orientation growth method for organic semiconductor crystals and an organic laser device utilizing the same, which self-organizes a molecular configuration-controlled organic semiconductor oriented crystal on a substrate, using  $\pi$ -conjugated system oligomer molecules having stable emission characteristics, and constitutes a low-loss waveguide or a resonator structure with the crystal itself, to enable laser oscillation.

**SOLUTION:** The orientation growth method for organic semiconductor crystals applies hot wall epitaxy method to the orientation growth of the organic semiconductor crystal, comprising self-organizing of a molecular configuration-controlled organic semiconductor orientation crystal (11) on a substrate (6), using  $\pi$ -conjugated system oligomer molecules (2), and constituting a low-loss waveguide or a resonator structure with the crystal itself, thereby orientation-growing the organic semiconductor crystal (11) to enable laser oscillation.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-270621  
(P2002-270621A)

(43)公開日 平成14年9月20日(2002.9.20)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	キーワード*(参考)
H 0 1 L 21/363		H 0 1 L 21/363	4 G 0 7 7
C 3 0 B 29/54		C 3 0 B 29/54	5 F 0 7 3
H 0 1 S 5/32		H 0 1 S 5/32	5 F 1 0 3

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 4 頁)

(21)出願番号 特願2001-65540(P2001-65540)

(22)出願日 平成13年3月8日(2001.3.8)

(71)出願人 396020800

科学技術振興事業団

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

(72)発明者 柳 久雄

兵庫県宝塚市栄町2-1-1-W705

(74)代理人 100089635

弁理士 清水 守

Fターム(参考) 4G077 AA04 BF02 DA17 SA02

5F073 CA24 CB05 DA07 DA35

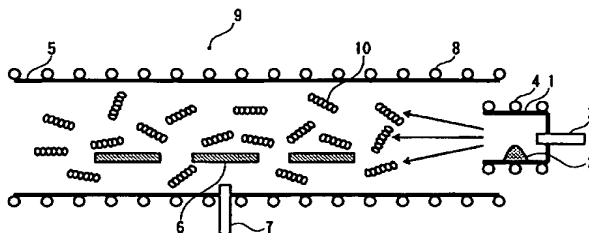
5F103 AA03 DD25 HH10 LL03 NN10

(54)【発明の名称】 有機半導体結晶の配向成長方法とそれを利用した有機レーザーデバイス

(57)【要約】

【課題】 安定な発光特性を有する、 $\pi$ 共役系オリゴマー分子を用いて、分子配列を制御した有機半導体配向結晶を基板上に自己組織化するとともに、結晶自身が低損失の導波路や共振器構造を構成することにより、レーザー発振を可能とする有機半導体結晶の配向成長方法とそれを利用した有機レーザーデバイスを提供する。

【解決手段】 有機半導体結晶の配向成長方法において、 $\pi$ 共役系オリゴマー(2)を用い、ホット・ウォール・エピタキシー法を有機半導体結晶の配向成長に適合することにより、 $\pi$ 共役系オリゴマー分子を用いて、分子配列を制御した有機半導体配向結晶(11)を基板(6)上に自己組織化するとともに、結晶自身が低損失の導波路や共振器構造を構成することにより、レーザー発振を可能とする有機半導体結晶(11)の配向成長を行わせる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】  $\pi$  共役系オリゴマーを用い、ホット・ウォール・エピタキシー法を有機半導体結晶の配向成長に適合することにより、 $\pi$  共役系オリゴマー分子を用いて、分子配列を制御した有機半導体配向結晶を基板上に自己組織化するとともに、結晶自身が低損失の導波路や共振器構造を構成することにより、レーザー発振を可能とする有機半導体結晶の配向成長を行わせることを特徴とする有機半導体結晶の配向成長方法。

【請求項 2】 請求項 1 記載の有機半導体結晶の配向成長方法において、前記  $\pi$  共役系オリゴマーが青色発光を示す p-セキシフェニル (p-6P) 分子であり、温度制御したウォールで閉じられた空間に前記 p-セキシフェニル (p-6P) 分子を昇華させるため、熱力学的平衡に近い条件下で結晶成長を行うことを特徴とする有機半導体結晶の配向成長方法。

【請求項 3】  $\pi$  共役系オリゴマーを用い、ホット・ウォール・エピタキシー法を有機半導体結晶の配向成長に適合することにより、 $\pi$  共役系オリゴマー分子を用い

最近、米ベル研究所の Schön 等によって有機半導体結晶を用いたレーザーダイオードの報告がなされ (J. H. Schön, et al. Science 289, 599 (2000); 290, 963 (2000))、低コスト、発光波長可変の有機固体レーザー開発の可能性が注目されている。彼らの報告では、気相成長させたペンタセン分子の単結晶に電界効果型電極を設けることにより、高電流注入下でのレーザー発振に成功している。

【0003】 今後、この有機固体レーザーの実現に向けて、さらに安定な分子材料の探索と並んで、より低電流エネルギー閾値でのレーザー発振を可能にする低損失の導波路や共振器構造の導入が必要である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記した従来技術では、有機結晶成長法として一般的な気相法により有機半導体結晶を成長させ、サイズの大きな個々の結晶 (数  $\text{m}^2$ 、厚さ 1~10  $\mu\text{m}$ ) に電流注入電極を設けてレーザーデバイスとしている。

【0005】 しかし、今後、光デバイスへの複合集積化を目指す上では、このような結晶の微細化や基板への自己組織化といった技術が必要となる。また、結晶材料においては結晶中での分子配向が発光の偏光指向性や増幅効率に影響を及ぼすが、従来技術では結晶中での分子配向については考慮されておらず、また、有機半導体結晶の劈開端面を共振器ミラーとして用いるため、その発振特性について改良の余地がある。

【0006】 そこで、本発明は、安定な発光特性を有する、 $\pi$  共役系オリゴマー分子を用いて、分子配列を制御した有機半導体配向結晶を基板上に自己組織化するとともに、結晶自身が低損失の導波路や共振器構造を構成することにより、レーザー発振を可能とする有機半導体結晶の配向成長方法とそれを利用した有機レーザーデバ

て、分子配列を制御した有機半導体配向結晶を基板上に自己組織化するとともに、結晶自身が低損失の導波路や共振器構造を構成することにより、レーザー発振を可能とする有機半導体結晶の配向成長を行わせ、該有機半導体結晶の自己導波路効果を利用した発光増幅機能を有することを特徴とする有機レーザーデバイス。

【請求項 4】 請求項 3 記載の有機レーザーデバイスにおいて、前記有機半導体結晶を適当な励起用レーザー光でポンピングすると、発光した光が結晶中に閉じ込められ、ロッド状結晶軸に沿って伝搬する自己導波路効果を呈することを特徴とする有機レーザーデバイス。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、有機半導体結晶の配向成長方法とそれを利用した有機レーザーデバイスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

スを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記目的を達成するために、

〔1〕 有機半導体結晶の配向成長方法において、 $\pi$  共役系オリゴマーを用い、ホット・ウォール・エピタキシー法を有機半導体結晶の配向成長に適合することにより、 $\pi$  共役系オリゴマー分子を用いて、分子配列を制御した有機半導体配向結晶を基板上に自己組織化するとともに、結晶自身が低損失の導波路や共振器構造を構成することにより、レーザー発振を可能とする有機半導体結晶の配向成長を行わせることを特徴とする。

【0008】 〔2〕 上記〔1〕記載の有機半導体結晶の配向成長方法において、前記  $\pi$  共役系オリゴマーが青色発光を示す p-セキシフェニル (p-6P) 分子であり、温度制御したウォールで閉じられた空間に前記 p-セキシフェニル (p-6P) 分子を昇華させるため、熱力学的平衡に近い条件下で結晶成長を行うことを特徴とする。

【0009】 〔3〕 有機レーザーデバイスにおいて、 $\pi$  共役系オリゴマー分子を用い、ホット・ウォール・エピタキシー法を有機半導体結晶の配向成長に適合することにより、 $\pi$  共役系オリゴマー分子を用いて、分子配列を制御した有機半導体配向結晶を基板上に自己組織化する

とともに、結晶自身が低損失の導波路や共振器構造を構成することにより、レーザー発振を可能とする有機半導体結晶の配向成長を行わせ、その有機半導体結晶の自己導波路効果を利用した発光増幅機能を有することを特徴とする。

【0010】〔4〕上記〔3〕記載の有機レーザーデバイスにおいて、前記有機半導体結晶を適当な励起用レーザー光でポンピングすると、発光した光が結晶中に閉じ込められ、ロッド軸に沿って伝搬する自己導波路効果を呈することを特徴とする。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0012】図1は本発明の実施例を示すホット・ウォール・エピタキシー（Hot Wall Epitaxy）装置の構成図である。

【0013】図1において、1は石英セルであり、その石英セル1内には、青色発光を示すp-セキシフェニル（p-6P）分子原料2が入れられている。また、その石英セル1はサーモカップル3を有しており、さらに、石英セル1の外周部にはヒータ4が配置されている。5は石英管であり、KC1（001）面基板6が入れられており、石英管5はサーモカップル7を有している。また、その石英管5の外周部にはヒータ8が配置され、それらは真空雰囲気9下にある。10は石英セル1より昇華しKC1（001）面基板6上に有機半導体配向結晶の成長を行うp-6P分子である。

【0014】このように、青色発光を示すp-セキシフェニル（p-6P）分子原料2を、石英管5を用いたホット・ウォール（Hot Wall）（140～150℃）中に設置したKC1（001）面基板6上に昇華成長させることにより、図2に示すように、エピタキシャル配向したp-6Pロッド状単結晶11を作製することに成功した。このp-6Pロッド状単結晶11は長さが100μm以上、幅300～800nm、高さ80～150nmの一次元形態を持ち、紫外線励起下で非常に安定な青色発光を示した。

【0015】このp-6Pロッド状単結晶11をYAGパルスレーザー（λ=355nm）励起光12（図4参照）で励起してその発光スペクトルを測定した結果、図3に示すように、数10μJ/cm<sup>2</sup>のエネルギー閾値以上でスペクトルのGain-Narrowingが観察された。図3において、横軸は波長（nm）、縦軸は発光強度（cps: counts per second）を示している。

【0016】p-6Pロッド状単結晶11では、図4に示すようにp-6P分子軸はKC1面基板6に平行に、かつp-6Pロッド状単結晶11の長軸に対して垂直に配向しているため、ロッド末端から放射するロッド軸に沿って伝搬する自己導波路効果によるAmplified

d Spontaneous Emission（ASE）発光13は、KC1面基板6に平行に偏光したモードで伝搬していることが確認された。

【0017】このように、本発明では、高効率の発光を示すπ共役系オリゴマー分子を用い、化合物半導体の薄膜成長に利用されているホット・ウォール・エピタキシー法を有機半導体結晶の配向成長に最適化することにより、基板6上に発光増幅が可能なπ共役系オリゴマー結晶を成長させることができる。

【0018】そして、π共役系オリゴマー分子を用いて、分子配列を制御した有機半導体配向結晶を基板上に自己組織化するとともに、結晶自身が低損失の導波路や共振器構造を構成することにより、レーザー発振を可能とする有機半導体配向結晶の成長を行わせることができる。

【0019】なお、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、本発明の趣旨に基づいて種々の変形が可能であり、これらを本発明の範囲から排除するものではない。

【0020】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明によれば、（A）ホット・ウォール・エピタキシー法では、温度制御したウォールで閉じられた空間に分子を昇華させるため、熱力学的平行に近い条件下で結晶成長を行うことが可能であり、欠陥の少ない良質な単結晶を基板上にエピタキシャル成長させることができる。

【0021】（B）上記（A）で作製した結晶は、一次元のロッド状形態を持ち、この結晶を適当な励起用レーザー光でポンピングし、その発光スペクトルを測定すると、あるエネルギー閾値以上で顕著なスペクトルのGain-Narrowingが観察される。これは、発光した光が結晶中に閉じ込められ、ロッド軸に沿って伝搬する自己導波路効果によるASEである。

【0022】以上の結果より、最適化したホット・ウォール・エピタキシー法により成長したπ共役系オリゴマー結晶は、安定な発光増幅を示し、今後、微小共振器構造や電流注入電極の導入により、有機青色レーザー材料として有望である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例を示すホット・ウォール・エピタキシー（Hot Wall Epitaxy）装置の構成図である。

【図2】本発明の実施例を示すエピタキシャル配向したロッド状単結晶を示す図である。

【図3】本発明の実施例を示すエピタキシャル配向したロッド状単結晶をYAGパルスレーザー励起光（λ=355nm）で励起してその発光スペクトルを測定した結果を示す図である。

【図4】本発明の実施例を示す有機レーザーデバイスとしての機能を示す説明図である。

10

20

30

40

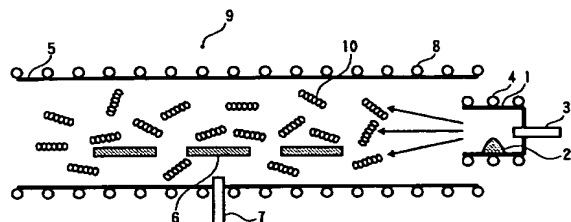
50

## 【符号の説明】

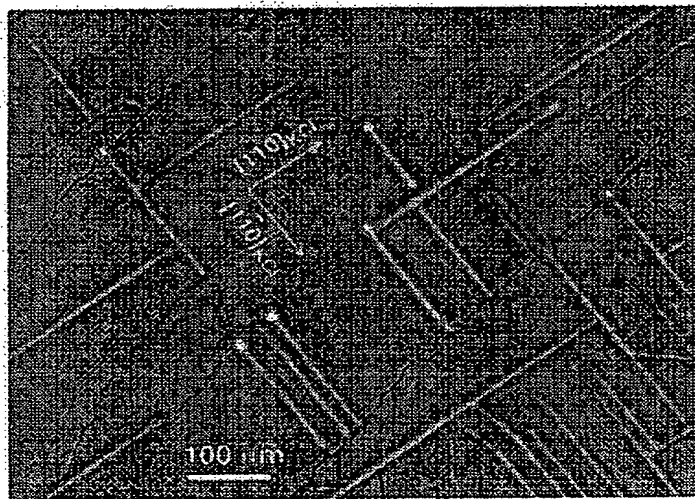
- 1 石英セル  
2 青色発光を示す p-セキシフェニル (p-6P) 分子原料  
3, 7 サーモカップル  
4, 8 ヒータ  
5 石英管

- 6 KCl (001) 面基板  
9 真空雰囲気  
10 ホットウォール中に昇華した p-6P 分子  
11 p-6P ロッド状単結晶  
12 YAG パルスレーザー励起光  
13 ASE 発光

【図 1】

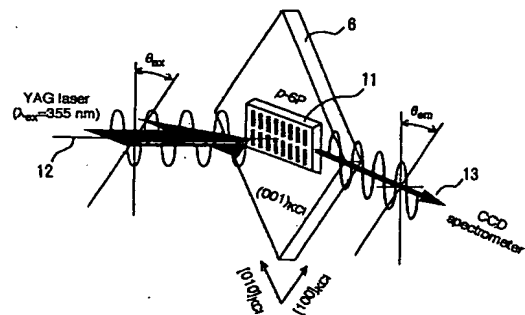


【図 2】



11 6

【図 4】



【図 3】

